

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-206020

(43)Date of publication of application : 13.08.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/027

G03F 7/38

(21)Application number : 04-195728

(71)Applicant : AMERICAN TELEPH & TELEGR CO  
<ATT>

(22)Date of filing : 23.07.1992

(72)Inventor : NOVEMBRE ANTHONY E

(30)Priority

Priority number : 91 734423 Priority date : 23.07.1991 Priority country : US

## (54) MANUFACTURE OF DEVICE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance the sensitivity for exposure and to improve pattern quality by removing a protecting group from polymer, so that the difference in thicknesses between an exposed region and a non-exposed region becomes less than a specified value % of the thickness of the resist at the non-exposed region in the resist which comprises a polymer having a protecting group.

**CONSTITUTION:** A chemically amplified resist containing poly(4-t-butoxycarbonyl-oxystyrene) of a polymer having a protecting group is formed on a device substrate. Thereafter, processing for removing a substantial part of the protecting group is performed. The degree of removal is set, so that the difference in thicknesses between the exposure region immediately before development and the non-exposed region becomes less than 30% of the thickness of the resist at the non-exposed region immediately prior to the development. Thus, the exposure sensitivity can be increased by the specified processing for the chemically amplified resist, the pattern quality can be improved at the same time, and the performance controlling characteristic when the pattern transfer is performed by etching can be improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(51)Int Cl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/027				
G 0 3 F 7/38	S 0 1	7124-2H		
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 6 1 K
		7352-4M		3 6 1 R

審査請求 未請求 請求項の数8(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-195728	(71)出願人	390035493 アメリカン テレフォン アンド テレグ ラフ カムパニー AMERICAN TELEPHONE AND TELEGRAPH COMPA NY アメリカ合衆国 10013-2412 ニューヨ ーク ニューヨーク アヴェニュー オブ ジ アメリカズ 32
(22)出願日	平成4年(1992)7月23日	(72)発明者	アンソニー エドワード ノヴェンヴァー アメリカ合衆国 07083 ニュージャージ ー, ユニオン, サミット ロード 645
(31)優先権主張番号	7 3 4 4 2 3	(74)代理人	弁理士 岡部 正夫 (外2名)
(32)優先日	1991年7月23日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 デバイスの製造方法

(57)【要約】

【構成】 本発明の方法は、基材上に放射線感受性材料を堆積させること、前記材料を焼付けること、前記材料をパターン化した活性線放射線で露光すること、前記露光後に前記材料を焼付けること、前記材料を現像剤にさらしてパターンを形成すること、および前記パターン形成された材料をデバイスの製造に使用する工程からなるデバイスの製造方法であって、前記感光性材料が保護基を含む置換基を有する材料からなること、および露光区域と非露光区域との間の厚さの差が非露光区域における前記材料の厚さの30%未満になるように、前記露光後の前記焼付けの後で、ただし前記現像剤にさらす前に、十分な量の前記基を前記重合体から除去することを特徴とする方法である。

【効果】 特殊な処理により、電子デバイスのようなデバイスの製造に使用される化学的に増幅されたレジストの感度及びドライエッチングパターン制御性が著しく高くなり、画像品質が改良され。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に放射線感受性材料を堆積させること、前記材料を焼付けること、前記材料をパターン化した活性放射線で露光すること、前記露光後に前記材料を焼付けること、前記材料を現像剤にさらしてパターンを形成すること、および前記パターン形成された材料をデバイスの製造に使用する工程からなるデバイスの製造方法であって、前記感光性材料が保護基を含む置換基を有する材料からなること、および露光区域と非露光区域との間の厚さの差が非露光区域における前記材料の厚さの30%未満になるように、前記露光後の前記焼付けの後で、ただし前記現像剤にさらす前に、十分な量の前記基を前記重合体から除去することを特徴とする方法。

【請求項2】 前記露光前焼付けを130～180℃の範囲の温度で行なう請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記露光後焼付けを105～150℃の範囲の温度で行なう請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記露光後焼付けを105～150℃の範囲の温度で行なう請求項1記載の方法。

【請求項5】 前記保護基が $\alpha$ -ブトキシカルボニルからなる請求項1記載の方法。

【請求項6】 前記重合体がポリ(4- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシステレン- $\alpha$ -二酸化硫黄)からなる請求項5記載の方法。

【請求項7】 前記重合体がポリ(4- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシステレン- $\alpha$ -二酸化硫黄)からなる請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記放射線感受性材料が、前記重合体とは別に、前記放射線に対する前記露光により酸を発生する組成物を含む請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、平版印刷方法、特にデバイス製造を含む平版印刷方法に関する。

【0002】半導体デバイスのようなデバイスの製造には、一般的に平版印刷方法が使用される。基板、例えばシリコン基板上で処理する1個のデバイス、または複数のデバイス全体を同時に露光するので、この方法は全体露光と考えられる。すなわち、露光する光に対して感受性がある材料すなわちレジストで、基板例えばシリコンウエハーの表面を被覆し、それを処理して複数のデバイスを形成する。被覆材料を(必要であれば)焼き付け、間隔を開けて放射し、例えばレジストに到達する光がその下にある基板に転写すべき所望のパターンに対応するようにマスクを通した光にあて、次いで露光後の焼き付けを行ってからそのパターンを現像する。

【0003】保護基を有する重合体を含むレジスト材料は、1989年3月14日付けの米国特許第4,812,542号に記載されている。これらの材料中に存在する保護基は、レジスト材料の形成中に好ましくない反応が起こるのを防ぐために合成工程で使用される。その

ような保護基は、レジストの作用には関与しないので、露光の前または後に、加熱のような手段によりレジスト材料全体から除去する。例えば、ポリ(4- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシステレン- $\alpha$ -ニトロ- $\alpha$ -メチルベンジルメタクリレート) (poly(4-tert-butoxycarbonyloxystyrene-co-o-nitro- $\alpha$ -methylbenzyl methacrylate)) のような合成重合体では、 $\alpha$ -ブトキシカルボニル保護基を除去してヒドロキシル置換基を残す。次いでこの置換基は、露光および焼付けの後に、露光区域にアルカリ溶解性を付与する酸部分を与える機能を果たす。しかし、保護基は所望のパターンの形成には関与しない。

【0004】保護基を有するレジストの露光に使用する平版印刷方法の中で、写真平版印刷が使用されることが多い。写真平版印刷法には、全体露光技術に適しているという利点がある。全体露光は、レジストの露光に使用するエネルギーが電子線である場合に通常使用されるラスタ走査技術のような他の方法に比較して相対的に迅速なので有利である。しかし、一般的に、近紫外または可視光線で全体露光することにより得られる解像度は、電子平版印刷のような他の方法により達成される解像度よりも幾分劣る。

【0005】全体露光による解像度は、深紫外光線またはX線の使用により達成される。X線露光は、一般的に深紫外光線による露光よりも高い解像度を与える可能性があるが、広範囲に研究されていない。深紫外放射線に感受性があるフォトリソレジストを製造するための一つの研究では、照射により酸部分を発生する化合物を、熱の作用によりその酸と反応する重合体と共に使用している。この反応は、平版印刷方法に関与し、重合体から除去されてヒドロキシルまたはカルボン酸基のような酸性部分を形成する保護基を通して行なうことが多い。

【0006】代表的な酸発生剤/酸感受性重合体の組合わせには、感光性酸発生剤としてオニウム塩、および反応性置換基例えば $\alpha$ -ブトキシカルボニル保護基を有するポリ(4- $\alpha$ -ブトキシカルボニルオキシステレン)のような重合体が含まれる(イトーらの1985年1月1日付けの米国特許第4,491,628号参照)。そのような系は、活性放射線により1個の酸分子が生成することにより、その酸感受性重合体中の複数の分子に反応が誘発されるので、一般的に化学的増幅系と呼ばれる。

【0007】化学的に増幅されるレジストの感度を改良する試みがなされている。カナダ特許出願2,001,384号に記載されているような材料には、保護基が使用されている。この特許出願では、保護基を含む重合体を溶媒化し、その溶液を加熱しながら酸を加えて処理し、保護基の一部を除去する。このようにして部分的に保護された重合体から酸を除去し、次いで重合体を単離し、光酸発生剤をスピンコーティング用溶剤と共に重合

10

20

30

40

50

(3)

特開平5-206020

3

体に加え、次いでこの混合物で基板を被覆し、続いて露光する。この方法は、合成後の追加反応および被覆前の面倒な酸の除去を必要とするので、好ましくない。

【0008】酸発生剤/重合体の組合わせの感度を高くするためのもう一つの方法は、酸に敏感な置換基および重合体鎖中に存在し照射により鎖を切断し分子量を下げる部分の両方を含む重合体を使用している。R. G. タラスコン (Tarascon) らの Proceedings of Regional Technical Conference on Photopolymers, Principles, Processes and Materials, Mid Hudson Section, Society of Plastic Engineers, 1988年10月30日~11月2日、エレンビル (Ellenville)、N. Y.、11頁、および R. G. タラスコンらの Polymer Engineering and Science, 29, 850 (1989年) に記載されているように、そのような組合わせの一つは、酸発生剤および主鎖中にスルホン部分を有する重合体を含む。

【0009】ポリ(4-tertブトキシカルボニルオキシスチレン)を含むレジストのような化学的に増幅したレジストは、微細な線を露光するのに非常に有望ではあるが、これらの材料は、露光および露光後の焼き付けにより収縮する傾向を示している。そのような収縮により、画像の品質が損なわれ、紫外線、X線、または電子線露光の使用により得られる解像度の改善がある程度阻害される。したがって、化学的に増幅したレジストは極めて有望ではあるが、さらに改良する必要がある。

【0010】化学的に増幅したレジストは、特殊な処理手段により改良される。特に、レジストをデバイス基板上に形成した後、保護基の実質的部分を除去するための処置を行なう。除去する量は特定の重合体および保護基により異なる。除去の程度は、現像直前の露光区域と非露光区域との間のレジスト材料の厚さの差が、現像直前の非露光区域におけるレジストの厚さの30%以下、好ましくは25%以下、最も好ましくは20%以下になるように、レジスト体積の損失を制限するのに十分な程度にすべきである。しかし、脱保護基は、露光区域と非露光区域との間の十分な溶解度差が失われ、現像が妨げられる程大きくすべきではない。例えば、二酸化硫黄と4-tertブトキシカルボニルオキシスチレンの共重合体では、除去がレジストの重合体成分中に存在する保護基の少なくとも5%であり、好ましくは15%を超え、最も好ましくは50%を超えるが、90%を超えるのは避けるのが好ましい。露光、露光後の焼き付け、および現像により、部分的に脱保護していないレジスト材料と比較して、露光に対する感度が著しく増加し、画像品質が向上する。例えば、2.6:1の4-tertブトキシカルボニルオキシスチレン:二酸化硫黄共重合体からなるレジスト材料は、露光前に155°Cの温度で2分間真空ホットプレート焼付けし、露光後に140°Cの温度で2.5分間真空ホットプレート焼付けすると、非露光区域における保護基の17.5%が除去される。25mJ/cm<sup>2</sup>まで

4

の良好なX線感度が達成され、25mJ/cm<sup>2</sup>で露光した区域と非露光区域との間のフィルム厚の差の百分率は19.3%になる。その上、0.5μm未調のパターンも、亀裂、緊張または他の歪による画像品質の損失なしに描くことができる。その結果、化学的に増幅したレジストの、X線放射のような放射による露光に対する重要性が著しく増加する。また、現像後に残る本質的に脱保護したパターンは、保護したパターンよりもプラズマエッチング環境に対する耐性が高いと思われる。フィルムから得られる揮発性またはエッチングされた生成物の量により、および完全に保護された重合体と比較して、エッチング環境におけるプラズマ化学の変質が脱保護により少なくなると考えられる。

【0011】上に述べたように、化学的に増幅されたレジストに対する一連の特定な処理により、露光感度を著しく増加すると共に、パターン品質が改良され、エッチングによりパターン転写する際の特性制御性が向上する。デバイスを製造する際のレジストの処理方法は、デバイス基板上にレジストを形成した後に保護基を除去するための処理以外は、従来の方法である。例えば、L. F. トンプソン (Thompson) らの Introduction to Microlithography, ACS Symposium Series 219, American Chemical Society, ワシントン, D. C., (1983年)、199~210頁に記載されているような従来の露光および現像技術が適切である。さらに、トンプソン、同上、186頁に記載されているような、スピニングのような基板被覆技術を使用するのも有利である。X線、深紫外放射線、電子線のような帯電粒子線などの露光線が好適である。レジスト材料は、露光および現像の後、それに続くデバイス処理に使用される。例えば、レジストは金属層の上に位置し、その金属層をエッチングし、レジスト中のパターンに相当するパターンを金属中に形成する。あるいは、パターン形成したレジストを有する基板上に金属を堆積させ、レジストを除去し、その後に望ましいパターンの堆積金属を残す。あるいは、レジストは、プラナリゼーション層として、またはイオン埋め込みマスクとして使用される。

【0012】本発明に含まれるレジスト材料は、熱により除去することができ、放射線に対する露光により発生した酸と反応して保護基を除去し、水性塩基に可溶な部分を残す置換基を有する重合体を含む。(本発明における保護基は、レジストが現像剤に溶解をするのを防ぐのに寄与する基である。) また、レジストは露光により酸を発生する成分を有する。この成分は、前に述べた重合体材料から分離されているか、または重合体材料の一部をなす。別の酸発生成分を有するレジストは、E. ライヒマニス (Reichmanis) らの Chemistry Materials, 3, 394 (1991年) に記載されており、酸発生置換基と酸感受性置換基の両方を含む重合体を有するレジストは、A. E. ノベンベレ (Novembre) らの Procedi

ng SPIE, 1466, 89 (1991年)に記載されている。

【0013】基板上にレジスト材料を形成した後、保護基を部分的に除去する処理を行なう。保護基をより多く除去する程、感度の増加が大きく、エッチングによるパターン転写の際の特性が調整し易くなる。その上、現像直前のレジストの露光区域と非露光区域との間の厚さの差が、現像直前の非露光区域のレジストの厚さの30%以下になるように、十分な保護基を除去すべきである。しかし、重合体から除去する保護基の量は、露光区域と非露光区域との間の溶解度に差をつけてパターン現象するのに十分な量が残るように制限すべきである。有利な方法の一つは、保護基の適切な部分を除去するのに十分な温度に、望ましい程度の脱保護を行なうだけの時間、材料を加熱することである。そのような脱保護を行なうのに必要な温度は、特定の重合体および使用する保護基により異なる。一般的に、ポリ(4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン-*co*-二酸化硫黄) (poly(4-*t*-butoxycarbonyloxystyrene-*co*-sulfur dioxide)) (PTBSS) のような共重合体では、130~190°Cの範囲の温度で脱保護が行なわれるのに十分である。130°C未満の温度は脱保護を行なうには一般に有効ではなく、190°Cを超える温度では過度に短い時間内に全部の脱保護が行なわれてしまう。2成分系では、酸発生剤が熱に敏感であり、125~150°Cの範囲の温度がより適切である場合が多い。

【0014】必要な脱保護は1操作で行なう必要はない。例えば、保護基の除去は、露光前焼付けおよび露光後焼付けの両工程で可能である。レジストを現像媒体、例えば現像溶剤にさらす前に、露光区域で十分な脱保護を達成し、これらの区域を可溶にし、一方、非露光区域では、脱保護は現像の際に著しい溶解性を引き起こす程大きく行なわれるべきではない。露光前焼付けで少なくとも部分的な脱保護を行なうのが有利である。これは酸発生により脱保護すべき基が少なくなり、感度が高くなるためである。続いて、露光後焼付けでさらに脱保護するのが望ましい。これは、脱保護のためにより高い温度を使用することにより、酸と保護基の反応速度が増加するために感度が改善され、非露光区域をさらに脱保護され、露光区域と非露光区域との間の体積損失の差(厚さの差)が小さくなるためである。

【0015】一般的に、PTBSSのような、組成および分子量が異なる重合体材料では、約130~180°Cの範囲の温度で、10~300秒間露光前焼付けすることにより、レジストフィルム全体に渡って5~70%の相当する保護が行なわれる。続いて、約105~150°Cの範囲の温度で、10~500秒間露光後焼付けすることにより、露光区域で完全な脱保護および非露光区域で90%までの脱保護が行なわれる。比較試料により、特定のレジスト組成物で望ましいレベルに脱保護が得ら

れるのに必要な正確な温度および時間を容易に決定することができる。

【0016】上に述べたように、脱保護を引き起こすために使用する方法は、保護基が過度に除去されて、相当の溶解度の差がなくなるため、現像によりパターン図の損失を生ずるのを避けるために、注意深く調整する必要がある。比較試料を使用して、そのような脱保護方法に関連する脱保護程度を容易に決定することができる。

【0017】レジストの重合体成分に使用される代表的な保護基には、tert-ブトキシカルボニルおよびtert-ブチルがある。これらの基は一般にヒドロキシルまたはカルボニルのような置換基を保護するために使用される。

(tert-ブトキシカルボニル保護基は一般的にカルボキシレートには適していない) これらの保護基および保護された置換基は、オニウム塩およびスルホン酸のニトロベンジルエステルのような酸発生剤と共に有利に使用される。しかし、酸発生剤は、露光前の脱保護基操作により著しい影響を受けないように、注意深く選択すべきである。すなわち、被覆時にレジスト中に存在する酸発生剤の0.5モル%未満が活性放射線で露光する前に酸に変換されるべきである。したがって、125~150°Cの範囲の温度で露光前焼付けを行なう場合、酸発生剤は、150°C未満の温度では本質的に分解を行なうべきではない。125~150°Cの範囲で露光前焼付けするには、ここに参考として組み入れる、1990年8月9日付けの米国特許出願第07/565,074号に記載されるビス(2-ニトロ-6-トリフルオロメチルベンジル)1,3-ベンゼンジスルホネートのような酸発生剤を使用するのが有利である。レジスト成分に望ましい他の特性は、ここに参考として組み入れる1991年2月26日付けの米国特許第4,996,136号に記載されている。

【0018】下記の実施例により、デバイス製造のための本発明に係わる方法でパターン形成に使用する条件を説明する。

#### 【0019】実施例1

レジスト溶液の調製: 約6.15グラムの2.6:1の4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン; 二酸化硫黄のレジストを100mlの3-エトキシプロピオン酸エチルに溶解させた。この溶液を、1.0、0.5および0.2μmミリポア テフロン (登録商標) フィルターからなる積み重ねフィルターを通して2回濾過した。

レジストフィルムの製造: 主表面を1,0,0結晶面に有するシリコンウエハーを炉中で120°Cで5分間蒸気ブライミングすることにより、ヘキサメチルジシラザンで処理した。この処理の後、約5mlの2.6:1の4-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン: 二酸化硫黄のレジストを含む溶液をウエハーの主表面上に置き、このウエハーを5000rpmで約1分間回転させた。次いで、この被覆したウエハーを真空ホットプレート上で1

10

20

30

40

50

55°Cで2分間露光前焼付けし、0.43 $\mu$ mのレジストフィルム厚を得た。

画像形成：被覆ウエハーの選択した区域を、0.4~1.0 $\mu$ mの集中したおよび孤立した線および空間の特徴を有するシリコン上に金をパターン化したX線マスクを通して、ハンブシャー インストルメント シリーズ5000p近接プリントステッパーを使用して、5~40mJ/cm<sup>2</sup>の一連のX線( $\lambda=14$ )線量で露光した。最後の区域を露光した後、直ちに真空ホットプレートを使用して140°Cで2.5分間ウエハーを焼付けた。露光区域および非露光区域のフィルムの厚さをプロファイロメーター(テンカー アルファ ステップ)で測定し、次いでウエハーを0.17Nの水酸化テトラメチルアンモニウム溶液に30秒間浸漬し、脱イオン水で20秒間洗浄した。露光区域および非露光区域のフィルム厚さを現像後に再び測定した。100x150 $\mu$ mの露光区域を現像剤中に溶解させるのに必要な最低線量として定義される測定感度(D<sub>s</sub>)は、25mJ/cm<sup>2</sup>であった。この線量で露光した区域と非露光区域との間のフィルム差を露光後焼付けの後の非露光区域の厚さで割った百分率は19.3であった。露光前および露光後焼付けによる、非露光区域の脱保護の測定百分率は17.5であった。この値は、同じ速度で被覆され(0.475 $\mu$ m厚)、105°Cで2分間および140°Cで2.5分間、それぞれ露光前および露光後焼付けした同じレジストについて得られた50mJ/cm<sup>2</sup>の感度に相当する。50mJ/cm<sup>2</sup>に露光した区域と非露光区域におけるフィルム差百分率は32.6であり、現像前の非露光区域における脱保護およびフィルム損失は観察されなかった。図は、感度(D<sub>s</sub>)、およびD<sub>s</sub>で露光した区域と非露光で露光後焼付けした区域との間のフィルム厚差の百分率と、露光前焼付け温度との関係を示す。

#### 【0020】実施例2

露光前焼付け条件を160°Cで2分間に調節した以外は、実施例1に記載するすべての条件を使用した。これらの条件から、露光前焼付けした後のレジスト厚さは0.40 $\mu$ mに、感度は15mJ/cm<sup>2</sup>になった。この線量で露光したフィルム区域と非露光区域との間のフィルム厚差の百分率は11.0であった。現像前の非露光区域で除去された保護基の百分率は50であった。

#### 【0021】実施例3

##### 【実施例3】

2.1:1の4-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン：二酸化硫黄のレジストの0.42 $\mu$ mフィルムを5"シリコンウエハー上に回転速度5000rpmで形成した。この被覆ウエハーを真空ホットプレートで150°Cで2分間焼付けた。このフィルムを実施例1と同じ露光エネルギーおよび条件で処理し、露光後、直ちに140°Cで1.5分間焼付け、実施例1と同様に現像した。測定感度は10mJ/cm<sup>2</sup>であり、この線量で露光した区域

と非露光区域との間のフィルム厚差の百分率は8.3であった。現像前の非露光区域で除去された保護基の百分率は40であった。この値は、105°Cで2分間および140°Cで2.5分間、それぞれ露光前および後焼付けした上記レジストの0.44 $\mu$ mフィルムに対して得られた結果に相当する。得られた感度は30mJ/cm<sup>2</sup>で、この線量で露光した区域と非露光区域との間のフィルム厚差の百分率は25.4であった。この焼付け条件の結果による非露光区域の脱保護およびフィルム損失は観察されなかった。

#### 【0022】実施例4

約200mlの3-エトキシプロピオン酸エチルに、約40グラムの3:1の4-tert-ブトキシカルボニルオキシステレン：二酸化硫黄の共重合体および約3.2グラムのビス(2-ニトロ-6-トリフルオロメチルベンジル)1,3-ベンゼンジスルホネートを加えた(重合体は1991年2月26日付けの米国特許第4,996,136号に記載されているようにして調製し、酸発生剤は1990年8月9日付けの米国特許出願第07/565074号に記載されているようにして調製した。)この溶液を、最上部のフィルターが1.0 $\mu$ mの平均細孔径、中間フィルターが0.5 $\mu$ mの平均細孔径および最下部のフィルターが0.2 $\mu$ mの平均細孔径を有するテフロン(登録商標)重合体薄膜フィルターを積み重ねたものを通して3回濾過した。主表面を1.0,0結晶面に有するシリコンウエハーをイールド エンジニアリング システムズ社の炉中で120°Cで3分間蒸気ブライミングすることにより、ヘキサメチルジシラザンで処理した。この処理の後、約5mlの、レジスト重合体と酸発生剤の溶液をウエハーの主表面上に置き、このウエハーを5000rpmで約1分間回転させた。次いで、このウエハーを真空ホットプレート上で130°Cで120秒間露光前焼付けし、0.95 $\mu$ mのレジストフィルム厚を得た(被覆および露光前焼付けはシリコン バレー グループ システム88ウエハートラックで行なった)。次いで、このウエハーを、0.35NAレンズおよび5X縮小光学系を有するGCALEーザーステップ(登録商標)プロトタイプ深UV露光システムの試料ホルダーに挿入した。露光( $\lambda=248$ nm)は、0.25~10 $\mu$ mまで変化する線および空間を有する石英上にクロムをパターン化したマスクを通して行なった。露光線量は、各線量単位が約0.8mJ/cm<sup>2</sup>間隔で、2~98線量単位で行なった。ウエハーを露光装置から取り外し、直ちにセミコンダクター システムズ社の真空ホットプレート上で115°Cで約30秒間焼付けた。露光後焼付けの後のレジストフィルムの非露光区域のフィルムの厚さは約0.85 $\mu$ mであった。露光後焼付けの後の、露光した区域と非露光区域との間のフィルム厚差の百分率は約24であった。次いで、ウエハーを1:15:1.6の水酸化テトラメチルアンモニウム：水：2-プロパノール



(6)

特開平5-206020

9

10

の溶液に浸漬して現像した。0.5  $\mu\text{m}$  の線および空間の画像を形成するのに必要な線量は、約3.4線量単位であった。この値は、それぞれ105°Cで1分間露光前焼付けした時に得られる結果に相当する。この条件下で、0.5  $\mu\text{m}$  の線および空間画像を解像するには9.6線量

単位が必要であり、露光後焼付けの後のフィルムの、9.6線量単位で露光した区域と非露光区域との間の厚さの差の百分率は3.2であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で達成される結果を示す図である。

【図1】

